

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-269374

(43)Date of publication of application : 15.10.1996

---

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

C09D 11/02

---

(21)Application number : 07-077635

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 03.04.1995

(72)Inventor : OYAMA NORIKO

---

### (54) WATER-BASE DISPERSION INK AND ITS PRODUCTION

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject ink containing water, a water-soluble organic solvent having low vapor pressure, a hydrophobic colorant and a hydrophobic resin soluble in the water-soluble organic solvent (e.g. maleic resin), containing the hydrophobic resin in dispersed state and giving a printed matter having high abrasion resistance and water resistance.

CONSTITUTION: This dispersion of fine particles of a colorant resin is produced by using at least (A) water, (B) a water-soluble organic solvent having vapor pressure lower than water, (C) one or more hydrophobic colorants soluble in the water-soluble organic solvent such as an oil-soluble dye, a disperse dye or a pigment and (D) one or more resins selected from maleic resin, phenolic resin, styrene-acrylic resin, ketone resin, coumarone resin, polyvinyl butyral resin, polyvinyl formal resin,  $\epsilon$ -caprolactam copolymer, poly(meth)acrylic acid ester, polystyrene, polyvinyl acetate, ABS resin, polyester, polyamide, etc., as a hydrophobic resin soluble in the water-soluble organic solvent and mixing the solution of the components (B, C and D in the water A.)

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-269374

(43)公開日 平成8年(1996)10月15日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z		C 0 9 D 11/00	P S Z
11/02	P T H		11/02	P T H

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平7-77635

(22)出願日 平成7年(1995)4月3日

(71)出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72)発明者 大山 紀子

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外1名)

(54)【発明の名称】 水性分散インク及び製造方法

(57)【要約】

【構成】 水、蒸気圧が水よりも小さい水溶性有機溶剤、前記水溶性有機溶剤に可溶な油溶染料、分散染料、顔料から選ばれる少なくともひとつの疎水性着色剤、前記水溶性有機溶剤に可溶な特定の疎水性樹脂を含み、前記疎水性樹脂がインク中で分散していることを特徴とし、着色剤と樹脂は溶液混合または分散混合してインク製造する。

【効果】 インクに含まれる樹脂が前記水溶性有機溶剤に可溶なため、インクジェット記録装置のノズル先端で水分が乾燥しても樹脂は有機溶剤溶液となり造膜せず、吐出安定性が得られる。着色剤を樹脂で印刷用紙に接着するために、耐擦過性が得られる。疎水性着色剤を用いるために、耐水性、耐光性等に優れた印刷物が得られる。着色剤及び樹脂を水溶性有機溶剤に溶かして製造することにより容易に製造できるようになった。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、(1) 水、(2) 蒸気圧が水よりも小さい水溶性有機溶剤、(3) この水溶性有機溶剤に可溶な油溶染料、分散染料、顔料から選ばれる少なくともひとつの疎水性着色剤、(4) 前記水溶性有機溶剤に可溶な疎水性樹脂からなり、この疎水性樹脂として、マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、スチレンアクリル系樹脂、ケトン樹脂、クマロン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ε-カプロラクタム共重合体、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、塩素化ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、無水マレイン酸ポリマー、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂、DFK樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミドの少なくとも1つを使用し、インク中でこの疎水性樹脂の分散状態が存在していることを特徴とする水性分散インク。

【請求項2】 前記疎水性樹脂の添加量が、インク全量に対して0.1wt%~20wt%である事を特徴とする請求項1記載の水性分散インク。

【請求項3】 少なくとも、水、水溶性有機溶剤、疎水性着色剤、疎水性樹脂からなる水性分散インクの製造方法において、(1) 前記水溶性有機溶剤に前記疎水性着色剤及び前記疎水性樹脂を溶解した着色剤樹脂溶液を作製する工程と、(2) 続いて前記着色剤樹脂溶液と少なくとも水を含む溶液を混合して着色剤樹脂微粒子分散液を作製する工程を含むことを特徴とする水性分散インクの製造方法。

【請求項4】 少なくとも、水、水溶性有機溶剤、疎水性着色剤、疎水性樹脂からなる水性分散インクの製造方法において、(1) 前記水溶性有機溶剤に前記疎水性着色剤を溶解した着色剤溶液を作製する工程と、(2) 前記水溶性有機溶剤に前記疎水性樹脂を溶解した樹脂溶液を作製する工程と、(3) 前記着色剤溶液と前記樹脂溶液と少なくとも水を含む溶液を混合して樹脂微粒子分散液を作製する工程を含むことを特徴とする水性分散インクの製造方法。

【請求項5】 少なくとも、水、水溶性有機溶剤、疎水性着色剤、疎水性樹脂からなる水性分散インクの製造方法において、(1) 前記水溶性有機溶剤に前記疎水性着色剤を溶解した着色剤溶液を作製し、この着色剤溶液と少なくとも水を含む溶液を混合して着色剤微粒子分散液を作製する工程と、(2) 前記水溶性有機溶剤に前記疎水性樹脂を溶解した樹脂溶液を作製し、この樹脂溶液と少なくとも水を含む溶液を混合して樹脂微粒子分散液を作製する工程と、(3) 前記着色剤微粒子分散液と前記樹脂微粒子分散液を混合し着色剤樹脂微粒子分散液を作製する工程を含むことを特徴とする水性分散インクの製造方法。

【請求項6】 少なくとも、水、水溶性有機溶剤、疎水性着色剤、疎水性樹脂からなる水性分散インクの製造方

法において、(1) 前記水溶性有機溶剤に前記疎水性着色剤を溶解した着色剤溶液を作製する工程と、(2) 水溶性有機溶剤に疎水性樹脂を溶解した樹脂溶液を作製し、この樹脂溶液と少なくとも水を含む溶液を混合して樹脂微粒子分散液を作製する工程と、(3) 前記着色剤溶液と前記樹脂微粒子分散液を混合し着色剤樹脂微粒子分散液を作製する工程を含むことを特徴とする水性分散インクの製造方法。

【請求項7】 少なくとも、水、水溶性有機溶剤、疎水性着色剤、疎水性樹脂からなる水性分散インクの製造方法において、(1) 前記水溶性有機溶剤に前記疎水性樹脂を溶解した樹脂溶液を作製する工程と、(2) 前記水溶性有機溶剤に前記疎水性着色剤を溶解した着色剤溶液を作製し、この着色剤溶液と少なくとも水を含む溶液を混合して着色剤微粒子分散液を作製する工程と、(3) 前記樹脂溶液と前記着色剤微粒子分散液を混合し着色剤樹脂微粒子分散液を作製する工程を含むことを特徴とする水性分散インクの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は主としてインクジェット記録方式に関し、特に耐擦過性、耐水性のある印刷物が得られ吐出安定性に優れた水性分散インクおよびその容易な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、インクジェット記録方式は静電吸引方式、空気圧送方式、圧電素子の電気的変形を利用した方式、加熱発泡時の圧力を利用した方式等でインク小滴を発生・噴射させ、さらにこのインク小滴を印刷用紙に付着させて記録を行っている。

【0003】 前記の記録方式に用いる水性インクは、着色剤に染料または顔料を用い、水にグリコール等の保湿剤、アルコール等の浸透促進剤等を加えて構成されている。着色剤に水溶性染料を用いた水性インクは、耐目詰まり性、保存安定性等にすぐれた特性を有するが、耐水性、耐光性等、印刷物の堅牢性が低いという問題がある。

【0004】 この問題点を解決する方法として、着色剤に水溶性染料と水不溶性の顔料を組み合わせる試みが特開昭56-155260号公報、特開昭62-27476号公報に提案されている。着色剤として水不溶性の顔料のみを使用した水性分散インクに関する試みが、特開昭56-157468号公報、特開平2-255875号公報、特開平3-134073号公報、特開平4-18463号公報、特開平4-18462号公報に提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従来技術の特開昭56-155260号公報、特開昭62-27476号公報では水溶性染料のみを使用した場合よりは耐水性が向上

3

するものの完全とはいえない。

【0006】特開昭56-157468号公報、特開平2-255875号公報、特開平3-134073号公報、特開平4-18463号公報に提案されている水性顔料分散インクは、耐水性、耐光性を向上させるため着色剤として水不溶性の顔料を使用し、耐擦過性を向上するために水溶性樹脂を用いて顔料を記録紙に接着する方法をとっている。しかし、インク吐出ノズルから水分が蒸発すると樹脂濃度が上昇して高粘度化、さらには被膜化するために、乾燥目詰まりが生じ易いという課題がある。

【0007】また、特開平4-18462号公報に提案されている水性顔料分散インクでは水溶性樹脂のかわりに疎水性樹脂を用いてエマルジョンの形をとっており目詰まりはやや改善されるもののまだ完全ではない。さらに、着色剤を分散するために長時間の機械分散が必要であるという課題がある。

【0008】従って本発明は上述した従来技術の課題を解決するものであり、耐擦過性、耐水性に優れた印刷物が得られ、吐出安定性に優れた水性分散インクを提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の水性分散インクは、少なくとも、(1)水、(2)蒸気圧が水よりも小さい水溶性有機溶剤、(3)この水溶性有機溶剤に可溶性油溶染料、分散染料、顔料から選ばれる少なくともひとつの疎水性着色剤、(4)前記水溶性有機溶剤に可溶性疎水性樹脂からなり、この疎水性樹脂として、マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、スチレンアクリル系樹脂、ケトン樹脂、クマロン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ε-カプロラクタム共重合体、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、塩素化ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、無水マレイン酸ポリマー、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂、DFK樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミドの少なくとも1つを使用し、インク中でこの疎水性樹脂の分散状態が存在していることを特徴とする。また、前記疎水性樹脂の添加量が、インク全量に対して0.1wt%~20wt%である事を特徴とする。

【0010】本発明の第1の水性分散インクの製造方法は、水、水溶性有機溶剤、疎水性着色剤、疎水性樹脂からなる水性分散インクの製造方法において、(1)前記水溶性有機溶剤に前記疎水性着色剤及び前記疎水性樹脂を溶解した着色剤樹脂溶液を作製する工程と、(2)続いて前記着色剤樹脂溶液と少なくとも水を含む溶液を混合して着色剤樹脂微粒子分散液を作製する工程を含むことを特徴とする。

【0011】本発明の第2の水性分散インクの製造方法は、水、水溶性有機溶剤、疎水性着色剤、疎水性樹脂が

4

らなる水性分散インクの製造方法において、(1)前記水溶性有機溶剤に前記疎水性着色剤を溶解した着色剤溶液を作製する工程と、(2)前記水溶性有機溶剤に前記疎水性樹脂を溶解した樹脂溶液を作製する工程と、

(3)前記着色剤溶液と前記樹脂溶液と少なくとも水を含む溶液を混合して樹脂微粒子分散液を作製する工程を含むことを特徴とする。

【0012】本発明の第3の水性分散インクの製造方法は、水、水溶性有機溶剤、疎水性着色剤、疎水性樹脂からなる水性分散インクの製造方法において、(1)前記水溶性有機溶剤に前記疎水性着色剤を溶解した着色剤溶液を作製し、この着色剤溶液と少なくとも水を含む溶液を混合して着色剤微粒子分散液を作製する工程と、

(2)前記水溶性有機溶剤に前記疎水性樹脂を溶解した樹脂溶液を作製し、この樹脂溶液と少なくとも水を含む溶液を混合して樹脂微粒子分散液を作製する工程と、

(3)前記着色剤微粒子分散液と前記樹脂微粒子分散液を混合し着色剤樹脂微粒子分散液を作製する工程を含むことを特徴とする。

【0013】本発明の第4の水性分散インクの製造方法は、水、水溶性有機溶剤、疎水性着色剤、疎水性樹脂からなる水性分散インクの製造方法において、(1)前記水溶性有機溶剤に前記疎水性着色剤を溶解した着色剤溶液を作製する工程と、(2)水溶性有機溶剤に疎水性樹脂を溶解した樹脂溶液を作製し、この樹脂溶液と少なくとも水を含む溶液を混合して樹脂微粒子分散液を作製する工程と、(3)前記着色剤溶液と前記樹脂微粒子分散液を混合し着色剤樹脂微粒子分散液を作製する工程を含むことを特徴とする。

【0014】本発明の第5の水性分散インクの製造方法は、水、水溶性有機溶剤、疎水性着色剤、疎水性樹脂からなる水性分散インクの製造方法において、(1)前記水溶性有機溶剤に前記疎水性樹脂を溶解した樹脂溶液を作製する工程と、(2)前記水溶性有機溶剤に前記疎水性着色剤を溶解した着色剤溶液を作製し、この着色剤溶液と少なくとも水を含む溶液を混合して着色剤微粒子分散液を作製する工程と、(3)前記樹脂溶液と前記着色剤微粒子分散液を混合し着色剤樹脂微粒子分散液を作製する工程を含むことを特徴とする。

【0015】

【作用】本発明の水性分散インクにより得られる印刷物は、油溶染料もしくは分散染料、易溶性顔料から選ばれる疎水性着色剤を、マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、スチレンアクリル系樹脂、ケトン樹脂、クマロン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ε-カプロラクタム共重合体、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、塩素化ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、無水マレイン酸ポリマー、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂、DFK樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリア

ミドから選ばれる疎水性樹脂で印刷用紙に接着する事により得られる。疎水性樹脂はインク中では分散しているが、印刷後の紙上でインク乾燥に伴って水分が蒸発すると、相対的に有機溶剤濃度が上昇して分散していた疎水性樹脂が溶解し、樹脂溶液となる。樹脂溶液は着色剤と共に印刷用紙を均一に濡らし、着色剤を接着し、耐擦過性が得られる。また、疎水性着色剤を用いるために耐水性、耐光性に優れた印刷物が得られる。

【0016】本発明のインクがインクジェット記録装置の吐出ノズル先端で乾燥した場合、まず水分が蒸発して水よりも蒸気圧が小さい有機溶剤が残る。これにインク中では分散していた疎水性樹脂が溶解して樹脂有機溶剤溶液となるために、容易には造膜・固着しない。また、樹脂有機溶剤溶液であればインク吸引により吐出を回復できるため、耐乾燥目詰まり性に優れる。

【0017】従って、印刷物の耐擦過性、耐水性、及び吐出安定性を両立した水性分散インクを提供できる。

【0018】本発明の水性分散インクの構成では、インク製造工程で長時間にわたり機械分散を行う必要がなく、容易な製造方法でインクを提供する事ができる。

【0019】以下、実施例により本発明を詳細に説明する。

#### 【0020】

【実施例】本発明の水性分散インクは、水と水溶性有機溶剤からなる媒体中に、油溶染料もしくは分散染料、顔料から選ばれる疎水性着色剤と疎水性樹脂を分散させて構成されている。

【0021】水は、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水等の純水、超純水を用いることができる。また、インクを長期保存する場合にカビやバクテリアの発生を防止するために、紫外線照射、過酸化水素添加などにより滅菌した水を用いることもできる。

【0022】本発明において使用する水溶性有機溶剤の少なくとも1つは、水よりも小さい蒸気圧を有する事が必要である。その理由は以下の通りである。

【0023】まず、インクには本発明の疎水性着色剤・疎水性樹脂を溶解し且つ水よりも蒸発し難い水溶性有機溶剤が配合されている。このインクを乾燥すると、インク先端部分で水溶性有機溶剤の濃度がインク内部より上昇する。さらに、乾燥を進行させると、サスペンション状態であった疎水性着色剤、疎水性樹脂あるいはこれらの共存するコロイドが水溶性有機溶剤に溶解し始め、着色剤樹脂溶液が生成する。水溶性有機溶剤は乾燥し難く調整して有るため、インク先端部はこの溶液が覆うこととなり、乾燥固着を防止し耐目詰まりを改善する。さらに乾燥を進行させると、着色剤・樹脂を溶解している水溶性有機溶剤中に溶け込んだ水が選択的に乾燥しはじめる。これは、インク内部からの水供給と平衡となることから、インク乾燥目詰まりはおこりにくくなる。

【0024】また、耐擦過性は水溶性有機溶剤が着色剤

・樹脂を溶解することにより発現する。本発明の水溶性有機溶剤は水より蒸気圧が低く調整されている。従って、インクが紙上で乾燥するにつれ、水に対する水溶性有機溶剤の濃度が徐々に上昇し、ついには粒子状態にある着色剤・樹脂を溶解させる。着色剤・樹脂が膜化することで、紙に固着させることができ擦過性を向上させる。

【0025】本発明において好ましい水溶性有機溶剤は、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール等のアルコール類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトニルアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジアセチン、エチレンカーボネート、リン酸トリエチル等のエステル類、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン等の窒素化合物類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1, 3-プロパンスルホン等の硫黄化合物類、乳酸アミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、カルバミン酸メチル、カルバミン酸エチル、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\gamma$ -バレロラクタム、 $\alpha$ -ピロリドン、イサチン等のカルボン酸アミド類、グルコノラクトン等のラクトン類のカルボン酸誘導体、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、テレフタル酸ビス(ヒドロキシエチル)、N, N'-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、炭酸エチレン、没食子酸エチル、2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1, 3-プロパンジオール、無水グルタル酸、グリコールアミド、2-ヒドロキシメチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、イミダゾール、2-イミダゾリジノン、ニコチンアミド、1, 1', 1''-ニトロトリ-2-プロパノール、コハク酸イミド、1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタルイミド、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、チオ尿素、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-(メトキシメトキシ)エタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-イソペンチルオキシエタノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチ

7

レングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジアセトンアルコール、モノエタノールアミン、チオジグリコール、モルホリン、N-エチルモルホリン、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ヘキサメチルホスホルアミド等の多官能基化合物類が挙げられる。さらに、上記の水溶性有機溶剤を2種類以上を組み合わせても良い。

【0026】水と水溶性有機溶剤の混合比率は特に限定されないが、好ましくはインクの表面張力が30 dyn/cm以上、またインクの粘度が5℃にて50 cPs以下になる混合比率が望ましい。表面張力が30 dyn/cm未満では良好な印字が得られない。またインク粘度が50 cPsを越えればインク吐出が不安定になる。

【0027】本発明における着色剤は、水溶性有機溶剤に可溶で、難水溶もしくは非水溶であればよく、油溶染料、分散染料あるいは溶剤易溶性顔料等が挙げられる。

【0028】油溶染料は、黄色系としてオイルイエロー105（商品名、オリエント化学工業株式会社製）、オイルイエロー107（商品名、オリエント化学工業株式会社製）、オイルイエロー129（商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントイエロー29）、オイルイエロー3G（商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントイエロー16）、オイルイエロー-GGS（商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントイエロー56）、パリファストイエロー1101（商品名、オリエント化学工業株式会社製）、パリファストイエロー1105（商品名、オリエント化学工業株式会社製）、パリファストイエロー4120（商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントイエロー82）、オレオゾルブリリアントイエロー5G（商品名、田岡化学工業株式会社製、C. I. ソルベントイエロー150）、オレオゾルファストイエロー2G（商品名、田岡化学工業株式会社製、C. I. ソルベントイエロー21）、オレオゾルファストイエロー-GCN（商品名、田岡化学工業株式会社製、C. I. ソルベントイエロー151）、アイゼンゾットイエロー1（商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. ソルベントイエロー56）、アイゼンゾットイエロー3（商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. ソルベントイエロー16）、アイゼンゾットイエロー6（商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. ソルベントイエロー33）、アイゼンスピロンイエロー-GRLH（商品名、保土谷化学工業株式会社製）、アイゼン

8

ンスピロンイエロー3RH（商品名、保土谷化学工業株式会社製）、オラゾールイエロー2GLN（商品名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントイエロー88）、オラゾールイエロー2RLN（商品名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントイエロー89）、オラゾールイエロー3R（商品名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントイエロー25）、オラセットイエロー-GHS（商品名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントイエロー163）、フィラミッドイエロー-R（商品名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントイエロー21）等が挙げられる。赤色系としてはオイルレッド5B（商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド27）、オイルレッドRR（商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド24）、パリファストレッド1306（商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド109）、パリファストレッド1355（商品名、オリエント化学工業株式会社製）、パリファストレッド2303（商品名、オリエント化学工業株式会社製）、パリファストレッド3304（商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド8）、パリファストレッド3306（商品名、オリエント化学工業株式会社製）、パリファストレッド3320（商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド132）、オイルピンク312（商品名、オリエント化学工業株式会社製）、パリファストピンク2310N（商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド218）、オレオゾルファストレッドBL（商品名、田岡化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド132）、オレオゾルファストレッドRL（商品名、田岡化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド122）、オレオゾルファストレッドGL（商品名、田岡化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド132）、オレオゾルレッド2G（商品名、田岡化学工業株式会社製）、オレオゾルファストピンクFB（商品名、田岡化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド218）、アイゼンゾットレッド1（商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド24）、アイゼンゾットレッド2（商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド27）、アイゼンゾットレッド3（商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド18）、アイゼンスピロンレッドBEH（商品名、保土谷化学工業株式会社製）、アイゼンスピロンレッドGEH（商品名、保土谷化学工業株式会社製）、アイゼンスピロンレッドC-GH（商品名、保土谷化学工業株式会社製）、アイゼンゾットピンク1（商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド49）、オラゾールレッド3GL（商品名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントレッド130）、オラゾールレッド2BL（商品名、チ

バガイギー社製、C. I. ソルベントレッド132)、  
 オラゾールレッドG (商品名、チバガイギー社製、C.  
 I. ソルベントレッド125)、オラゾールレッドB  
 (商品名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントレ  
 ッド7)、フィラミッドレッドGR (商品名、チバガイ  
 ギー社製、C. I. ソルベントレッド225)、フィレス  
 ターレッドGA (商品名、チバガイギー社製、C. I.  
 ソルベントレッド135)、フィレスターレッドRBA  
 (商品名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントレ  
 ッド230)、オラゾールピンク5BLG (商品名、チバ  
 ガイギー社製、C. I. ソルベントレッド127) 等が  
 挙げられる。青色系としてはオイルブルー613 (商品  
 名、オリエント化学工業株式会社製)、オイルブルー2  
 N (商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I.  
 ソルベントブルー35)、オイルブルーBOS (商品  
 名、オリエント化学工業株式会社製)、バリファストブ  
 ルー1603 (商品名、オリエント化学工業株式会  
 社製)、バリファストブルー1605 (商品名、オリエン  
 ト化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブルー3  
 8)、バリファストブルー1607 (商品名、オリエン  
 ト化学工業株式会社製)、バリファストブルー2606  
 (商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソ  
 ルベントブルー70)、バリファストブルー2610  
 (商品名、オリエント化学工業株式会社製)、オレオゾ  
 ルファストブルーELN (商品名、田岡化学工業株式会  
 社製、C. I. ソルベントブルー70)、オレオゾルフ  
 ザストブルーGL (商品名、田岡化学工業株式会  
 社製、C. I. ソルベントブルー70)、オレオゾルブルーG  
 (商品名、田岡化学工業株式会社製)、アイゼンゾット  
 ブルー1 (商品名、保土谷化学工業株式会社製、C.  
 I. ソルベントブルー25)、アイゼンゾットブルー2  
 (商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. ソルベ  
 ントブルー14)、アイゼンスピロンブルーGNH (商  
 品名、保土谷化学工業株式会社製)、アイゼンスピロ  
 ンブルー2BNH (商品名、保土谷化学工業株式会  
 社製)、アイゼンスピロンブルーBPNH (商品名、保土  
 谷化学工業株式会社製)、オラゾールブルーGN (商品  
 名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントブルー6  
 7)、オラゾールブルー2GLN (商品名、チバガイギ  
 ー社製、C. I. ソルベントブルー48)、オラセット  
 ブルー2R (商品名、チバガイギー社製、C. I. ソル  
 ベントブルー68)、オイルブルーBO (商品名、中央  
 合成化学株式会社製)、フィラミッドブルーR (商品  
 名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントブルー13  
 2)、フィレスターブルーGN (商品名、チバガイギ  
 ー社製、C. I. ソルベントブルー67) 等が挙げられ  
 る。黒色系としてはオイルブラックHBB (商品名、オ  
 リエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブラ  
 ック3)、オイルブラック860 (商品名、オリエント  
 化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブラック

3)、オイルブラックBS (商品名、オリエント化学工  
 業株式会社製、C. I. ソルベントブラック7)、バリ  
 ファストブラック1802 (商品名、オリエント化学工  
 業株式会社製)、バリファストブラック1807 (商品  
 名、オリエント化学工業株式会社製)、バリファストブ  
 ラック3804 (商品名、オリエント化学工業株式会  
 社製、C. I. ソルベントブラック34)、バリファスト  
 ブラック3810 (商品名、オリエント化学工業株式会  
 社製、C. I. ソルベントブラック29)、バリファス  
 トブラック3820 (商品名、オリエント化学工業株式  
 会社製、C. I. ソルベントブラック27)、バリファ  
 ストブラック3830 (商品名、オリエント化学工業株  
 式会社製)、スピリットブラックSB (商品名、オリ  
 エント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブラッ  
 ク5)、スピリットブラックSSBB (商品名、オリエン  
 ト化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブラック  
 5)、スピリットブラックAB (商品名、オリエント化  
 学工業株式会社製、C. I. ソルベントブラック5)、  
 ニグロシンベース (商品名、オリエント化学工業株式  
 会社製、C. I. ソルベントブラック7)、オレオゾルフ  
 ザストブラックRL (商品名、田岡化学工業株式会  
 社製、C. I. ソルベントブラック27)、オレオゾルフ  
 ラックAR (商品名、田岡化学工業株式会  
 社製、C. I. ソルベントブラック3)、アイゼンゾ  
 ットブラック6 (商品名、保土谷化学工業株式  
 会社製、C. I. ソルベントブラック3)、アイゼンゾ  
 ットブラック8 (商品名、保土谷化学工業株式会  
 社製、C. I. ソルベントブラック7)、アイゼンスピロ  
 ンブラックMH (商品名、保土谷化学工業株式会  
 社製)、アイゼンスピロンブラックGMHスペシャル (商  
 品名、保土谷化学工業株式会社製)、アイゼンスピロ  
 ンブラックRLHスペシャル (商品名、保土谷化学工  
 業株式会社製)、オラゾールブラックCN (商品名、チ  
 バガイギー社製、C. I. ソルベントブラック28)、  
 オラゾールブラックRLI (商品名、チバガイギー社  
 製、C. I. ソルベントブラック29)、オイルブラッ  
 クFSスペシャルA (商品名、中央合成化学社製) 等が  
 挙げられる。

【0029】また、分散染料としてオラセットイエロー  
 8GF (商品名、チバガイギー社製、C. I. ディスバ  
 ースイエロー82)、アイゼンゾットイエロー5 (商品  
 名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. ディスバース  
 イエロー3)、スミプラスイエローHLR (商品名、住  
 友化学工業株式会社製、C. I. ディスバースイエロー  
 54)、カヤセットイエローA-G (商品名、日本化薬  
 株式会社製、C. I. ディスバースイエロー54)、ス  
 ミプラスレッドB-2 (商品名、住友化学工業株式会  
 社製、C. I. ディスバースレッド191)、カヤセット  
 レッドB (商品名、日本化薬株式会社製、C. I. ディ  
 スバースレッド60)、フィレスターバイオレットBA  
 (商品名、チバガイギー社製、C. I. ディスバースバ

イオレット57)等の分散染料が挙げられる。

【0030】さらに、前記水溶性有機溶剤に可溶な易溶性顔料としてハンサイエローG(商品名、大同化成株式会社製、C. I. ピグメントイエロー1)、ハンサイエローGR(商品名、大同化成株式会社製、C. I. ピグメントイエロー2)、ハンサイエロー10G(商品名、大同化成株式会社製、C. I. ピグメントイエロー3)、フィレスターイエローRNB(商品名、チバガイギー社製、C. I. ピグメントイエロー147)、カヤセットイエローE-AR(商品名、日本化薬株式会社製、C. I. ピグメントイエロー147)、カヤセットイエローE-L2R(商品名、日本化薬株式会社製、C. I. ピグメントイエロー142)、イエローMY-123(商品名、有本化学株式会社製)、パーマネントレッド4R(商品名、大同化成株式会社製、C. I. ピグメントレッド3)、ポピレッド(商品名、大日精化工業株式会社製、C. I. ピグメントレッド17)、ブリリアントファストスカレット(商品名、大同化成株式会社製、C. I. ピグメントレッド22)、3040レッド(商品名、大日精化工業株式会社製、C. I. ピグメントレッド23)、パープルローズEX(商品名、野間化学工業株式会社製、C. I. ベイシックレッド12Lake)、ピンク6G#2186(商品名、野間化学工業株式会社製、C. I. ピグメントレッド81、1)、エオシンレーキ(商品名、有本化学工業株式会社、C. I. ピグメントレッド90)、ファールローズトナー(商品名、有本化学株式会社製)、マゼンタA-53(商品名、有本化学株式会社製)、カヤセットレッドE-CG(商品名、日本化薬株式会社製、C. I. ピグメントレッド250)、カヤセットレッドE-BG(商品名、日本化薬株式会社製、C. I. ピグメントレッド249)、カーミンBS(商品名、大日本インキ化学工業株式会社製、C. I. ピグメントレッド114)、オラセットピンクRF(商品名、チバガイギー社製、C. I. ピグメントレッド181)、ブロンズバイオレットGI(商品名、野間化学工業株式会社製、C. I. ピグメントバイオレット3)、P. ブルーBO-RP(商品名、野間化学工業株式会社製、C. I. ピグメントブルー1)、ブルーA-48(商品名、有本化学株式会社製)等が挙げられる。これらの着色剤を単独または複数混合して使用することができる。

【0031】着色剤の添加量はインク全体に対して0.5~20wt%の範囲にあれば好ましい。0.5wt%以上であればインクジェット記録方法により印刷して十分な光学濃度が得られる。着色剤量が20wt%を超える場合はインク粘度が高く、インクジェット記録方式では吐出が困難になる。

【0032】本発明の疎水性樹脂は、マルキードNO. 31(商品名、荒川化学工業株式会社製)、マルキードNO. 32(商品名、荒川化学工業株式会社製)、マル

キードNO. 33(商品名、荒川化学工業株式会社製)、マルキードNO. 32~30WS(商品名、荒川化学工業株式会社製)等のマレイン酸樹脂、タマノリ751(商品名、荒川化学工業株式会社製)、タマノリPA(商品名、荒川化学工業株式会社製)等のフェノール樹脂、ジョンクリル682(商品名)等のスチレンアクリル系樹脂、ハイラック111(商品名、日立化成工業株式会社製)、ハイラック110H(商品名、日立化成工業株式会社製)等のケトン樹脂、エスクロンG90(商品名、新日鐵化学株式会社製)、エスクロンV120(商品名、新日鐵化学株式会社製)等のクマロン樹脂、ビニレックEタイプ(商品名、チッソ株式会社製)、ビニレックKタイプ(商品名、チッソ株式会社製)等のポリビニルホルマール樹脂、ナイロン6(商品名、宇部興産株式会社製)等のε-カプロラクタム共重合体)、エスレックBL-1(商品名、積水化学工業株式会社)、エスレックBL-2(商品名、積水化学工業株式会社)等のポリビニルブチラール樹脂、スタイラックAS767(商品名、旭化成工業株式会社)等のポリスチレン、ポリアクリル酸メチル等のポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸プロピル等のポリメタクリル酸エステル、塩素化ポリプロピレン、ポリ酢酸ビニル、無水マレイン酸ポリマー等の付加重合樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂、塩素化ポリプロピレン、DFK樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド等の縮重合樹脂等が挙げられる。

【0033】疎水性樹脂の添加量は、インク全体に対して0.1~20wt%の範囲が好ましい。0.1wt%以上であれば印刷物で十分な耐擦過性が得られ、20wt%を超える場合はインク粘度が高くインクジェット記録方式では吐出が困難になる。

【0034】着色剤及び樹脂の粒子径は、粒子径が5μmを超える粒子を個数分布で1ppm未満に調製することが好ましい。この粒度分布であれば、インクジェット記録時にノズルに目詰まりを生じること無く印字できる。

【0035】本発明のインクの必須成分は上記の通りであるが、その他に水性分散インクに一般的に用いられている分散剤、浸透促進剤、表面張力調整剤、アミン類等のpH調整剤、尿素およびその誘導体等のヒドロトロピー剤、防カビ・防腐剤、エチレンジアミン4酢酸等のキレート剤、防錆剤等を必要に応じて添加することも可能である。さらに、インクを帯電するインクジェット記録方式に使用する場合は、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム等の無機塩類から選ばれる比抵抗調整剤を添加する。

【0036】着色剤微粒子の分散を安定にするために必要に応じて添加し得る分散剤としては、脂肪酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、磷酸エステル塩等のアニオ



ン性界面活性剤、アミン塩、4級アンモニウム塩、ピリジニウム塩等のカチオン性界面活性剤、ポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコール誘導体、多価アルコール脂肪酸エステル等のノニオン性界面活性剤、アミノ酸誘導体、ペタイン誘導体、ポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールのアミン誘導体等の両性界面活性剤等が挙げられる。分散剤の添加量は、着色剤微粒子に吸着していない分散剤の量が用いた分散剤の臨界ミセル濃度未満で有れば、分散可能な限り少ない濃度が好ましい。臨界ミセル濃度を越えて分散剤を使用した場合は、界面活性剤による疎水性着色剤の水可溶化が生じて印字物の耐水性が悪化する。

【0037】浸透促進剤としては、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ノニオン性界面活性剤等が好ましい。本発明のインクの浸透速度は、これらの浸透促進剤を添加して、あるいは添加せずに2.5mg/cm<sup>2</sup>の印刷インク量において20秒以下であることが好ましい。

【0038】表面張力調整剤としては、ノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコール類が好ましい。本発明のインクの表面張力は、これらの表面張力調整剤を使用して、あるいは使用せずに30~70dyn/cmの範囲であることが好ましい。表面張力が30dyn/cm未満であると印刷用紙上の文字のにじみが大きくなる。70dyn/cmを越えると罫線印刷時に罫線に沿ってインク滴の偏析が生じ、印刷濃度ムラが大きくなる。

【0039】本発明のインクは凝集分散法で作製することができる。これは、機械分散を用いずに単分散化できる等の理由から、特に好適な方法である。

【0040】本発明の水性分散インクは以下の各手順によって作製される。

【0041】第1の工程として水溶性有機溶剤に疎水性着色剤及び疎水性樹脂を溶解した着色剤樹脂溶液を作製する、第2の工程として前記着色剤樹脂溶液と少なくとも水を含む溶液を混合して着色剤樹脂微粒子分散液を作製する。

【0042】第1の工程として水溶性有機溶剤に疎水性着色剤を溶解した着色剤溶液を作製する、第2の工程として水溶性有機溶剤に疎水性樹脂を溶解した樹脂溶液を作製する、第3の工程として前記着色剤溶液と前記樹脂溶液と少なくとも水を含む溶液を混合して樹脂微粒子分散液を作製する。

【0043】第1の工程として水溶性有機溶剤に疎水性着色剤を溶解した着色剤溶液を作製し、この着色剤溶液と少なくとも水を含む溶液を混合して着色剤微粒子分散液を作製する、第2の工程として水溶性有機溶剤に疎水性樹脂を溶解した樹脂溶液を作製し、この樹脂溶液と少なくとも水を含む溶液を混合して樹脂微粒子分散液を作

製する、前記着色剤微粒子分散液と前記樹脂微粒子分散液を混合し着色剤樹脂微粒子分散液を作製する。

【0044】第1の工程として水溶性有機溶剤に疎水性着色剤を溶解した着色剤溶液を作製する、第2の工程として水溶性有機溶剤に疎水性樹脂を溶解した樹脂溶液を作製し、この樹脂溶液と少なくとも水を含む溶液を混合して樹脂微粒子分散液を作製する、第3の工程として前記着色剤溶液と前記樹脂微粒子分散液を混合し着色剤樹脂微粒子分散液を作製する。

【0045】第1の工程として水溶性有機溶剤に疎水性樹脂を溶解した樹脂溶液を作製する、第2の工程として水溶性有機溶剤に疎水性着色剤を溶解した着色剤溶液を作製し、この着色剤溶液と少なくとも水を含む溶液を混合して着色剤微粒子分散液を作製する、第3の工程として前記樹脂溶液と前記着色剤微粒子分散液を混合し着色剤樹脂微粒子分散液を作製する。

【0046】ここで、油溶染料、分散染料、顔料から選ばれる疎水性着色剤もしくは／および疎水性樹脂を水溶性有機溶剤に溶解する方法は、水溶性有機溶剤に溶解できればいかなる方法を用いても良い。例としては、着色剤に水溶性有機溶剤を添加して攪拌を行うか、攪拌を行いつつ着色剤を添加していく。この際、溶解しにくい場合には加熱を行っても良い。これによって作製された着色剤もしくは／および樹脂溶液に、不純物あるいは不溶物がある場合には濾過、遠心分離等を行い除去することができる。

【0047】前記着色剤もしくは／および樹脂溶液と少なくとも水を含む液を混合して着色剤樹脂微粒子分散液を作製する方法は、一定量の、少なくとも水を含む液に、着色剤もしくは／および樹脂溶液を少量ずつ加える、あるいは反対に一定量の着色剤もしくは／および樹脂溶液に少なくとも水を含む液を少量ずつ加える、あるいは一定量の着色剤溶液と水または水溶液を同時混合する方式によっても作製可能である。

【0048】必要に応じて添加する助剤は、着色剤溶液と混合する前に水に添加する、あるいは着色剤溶液と水を混合して作製した着色剤微粒子分散液に添加することができる。さらに、水溶性有機溶剤に可溶な助剤は、水との混合前に着色剤溶液に添加することもできる。

【0049】また、インク中の着色剤濃度を0.5~20wt%の範囲にするために、分散時に20wt%を越える濃縮液を調製し、後から水あるいは必要に応じて助材を添加した水溶液を加えて希釈することもできる。反対に、0.5wt%未満の分散液を調製し、液体分を蒸発手段、限外濾過手段等で除いて濃縮することも可能である。さらに得られた分散液を、必要に応じて遠心分離手段、濾過手段等の分級手段により粒度分布を調製することも可能である。

【0050】本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明する。

【0051】さらに以下に述べる個々の実施例及び比較例で得られたインクを、以下に示す方法で評価した。

【0052】＜1. 画像の耐擦過性評価＞得られたインクをMJ-500に充填し、記録紙として上質紙であるXEROX-P（商品名、富士ゼロックス株式会社製）上に画像形成を行った。そして、得られた画像をゼムクリップの長端に600、100gの荷重をかけながら擦り、擦った後の画像の乱れを目視で確認した。評価基準は、

○：600gの荷重で画像の乱れが認められなかった。

△：100gの荷重で画像の乱れが認められなかった。

×：100gの荷重で画像の乱れが認められた。

尚、実際爪で擦過を行った場合にかかる荷重は200～400gである。

【0053】＜2. 画像の耐水性評価＞得られたインクをMJ-500に充填し、記録紙として再生紙であるXEROX-R（商品名、富士ゼロックス株式会社製）上に画像形成を行った。この画像に、純水0.3mlを付着させて、そのまま自然乾燥させた後の画像の乱れを目視で観察した。評価基準は、画像の乱れが、

○：認められなかった。

×：認められた。

【0054】＜3. インクの見詰まり特性＞得られたインクをMJ-500（商品名、セイコーエプソン株式会社製）のヘッドに充填し、40℃・30%RHの恒温槽に7日間キャップ無しで放置した後、ヘッドをMJ-500に搭載してインク吐出を行った。評価基準は、

○：クリーニング1回で全てのヘッドノズルでインクが吐出。

△：クリーニング10回で全てのヘッドノズルでインクが吐出。

×：クリーニング10回で1つでも吐出しないヘッドノズルがある。

【0055】（実施例1）60℃で加熱しながらスターラーで攪拌しているN-メチル-2-ピロリドン80gに、疎水性樹脂ビニレックKタイプ（商品名、チッソ株式会社製、ポリビニルホルマール樹脂）15gを少量ずつ添加し完全溶解する。さらに黒色系染料オレオゾルブラックAR（商品名、田岡化学工業株式会社製）20gを少量ずつ添加し溶解し、着色剤樹脂溶液を作製した。スターラーで攪拌している超純水500gに着色剤樹脂溶液を1時間かけて加え、黒色分散インクを得た。

【0056】（実施例2）熱しながらスターラーで攪拌している炭酸エチレン10gとN-メチル-2-ピロリドン80gからなる水溶性有機溶剤混合液に、疎水性樹脂ハイラック111（商品名、日立化成工業株式会社製、ケトン樹脂）10g、黄色系染料オラセツトイエロー8GF（商品名、チバガイギー社製、C. I. ディスパーズイエロー82）30gを少量ずつ添加し溶解させ着色剤樹脂溶液を作製した。スターラーで攪拌してい

る、超純水400gに着色剤樹脂溶液全量を1時間かけて加え、黄色分散インクを得た。

【0057】（実施例3）疎水性樹脂ビニレックEタイプ（商品名、チッソ株式会社製、ポリビニルホルマール樹脂）15gと青色系油溶染料アイゼンゾットブルー1（商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブルー25）25gをγ-ブチロラクトン50gとグリセリン20gからなる水溶性有機溶剤混合液に加熱しながら混合・攪拌し、着色剤樹脂溶液を調製した。スターラーで攪拌している蒸留水400gに着色剤溶液全量を2時間かけて加え、青色油溶染料からなるインクを得た。

【0058】（実施例4）疎水性樹脂スタイラック-A S767（商品名、旭化成工業株式会社、ポリスチレン）15gと赤色系顔料パーマネントレッド4R（商品名、大同化成株式会社製、C. I. ピグメントレッド3）30gにテトラヒドロフラン80gを加え、加熱しながら混合・溶解し着色剤溶液を作製した。スターラーで攪拌している超純水500gに着色剤溶液全量を1時間かけて加え、赤色分散インクを得た。

【0059】（実施例5）疎水性樹脂ナイロン6（商品名、宇部興産株式会社製、ε-カプロラクタム共重合体）15gを水溶性有機溶剤N-メチル-2-ピロリドン30gに加熱しながら混合・溶解し樹脂溶液を作製した。次にスターラーで攪拌している超純水100gに樹脂溶液を30分かけて加え樹脂分散液を作製した。赤色系染料オイルピンク312（商品名、オリエント化学工業株式会社製）30gを水溶性有機溶剤エチレングリコールモノメチルエーテル60gに加え、加熱しながら混合・溶解し着色剤溶液を作製した。スターラーで攪拌している超純水400gに着色剤溶液全量を1時間かけて加え、着色剤分散液を作製した。その後、樹脂分散液と着色剤分散液を混合攪拌し赤色分散インクを得た。

【0060】（実施例6）青色系染料オイルブルーBO（商品名、中央合成化学株式会社製）20gにアセトニルアセトン55gを加え、加熱しながら混合・溶解し着色剤溶液を得た。疎水性樹脂エスクロンV120（商品名、旭化成工業株式会社製、クマロン樹脂）12gをN-メチル-2-ピロリドン25gに添加し加熱しながら混合・溶解し樹脂溶液を得た。スターラーで攪拌している蒸留水500gに着色剤溶液全量を30分間かけて加え、その後樹脂溶液を30分かけて添加し青色分散インクを得た。

【0061】（実施例7）メチルエチルケトン10gに疎水性樹脂エスクロンG90（商品名、旭化成工業株式会社製、クマロン樹脂）12gを加え加熱溶解し樹脂溶液を得た。2-ピロリドン80gに黄色系染料オレオゾルブリリアントイエロー5G（商品名、田岡化学工業株式会社製、C. I. ソルベントイエロー150）30gを混合して加熱溶解し着色剤溶液を得た。スターラーで

攪拌している蒸留水500gに樹脂溶液全量を30分間かけて加え、その後着色剤溶液を30分かけて添加し青色分散インクを得た。

【0062】(実施例8) 60℃で加熱しながらスターラーで攪拌している、ε-カプロラクタム40gとエタノール40gの混合液に黒色系染料オレオゾルブラックAR(商品名、田岡化学工業株式会社製)30gを少量ずつ添加し溶解し、着色剤溶液を作製した。同様に60℃で加熱しているジメチルホルムアミド50gに、疎水性樹脂エスレックBL-1(商品名、積水化学工業株式会社、ポリビニルホルマール樹脂)15gを少量ずつ添加し溶解し、樹脂溶液を作製した。スターラーで攪拌している超純水500gに、この着色剤溶液と樹脂溶液を同時に1時間かけて加え、黒色分散インクを得た。

【0063】(実施例9) 黒色系油溶染料オイルブラックFSスペシャルA(商品名、中央合成化学社製)25gとタマノルPA(商品名、荒川化学工業株式会社製、フェノール樹脂)10gを水溶性有機溶剤N-メチル-2-ピロリドン70gに加熱しながら混合・攪拌し、着色剤樹脂溶液を調製した。スターラーで攪拌しているトリエタノールアミン0.02mol/l水溶液400gに加熱しながら着色剤溶液全量を1時間かけて加え、黒色インクを得た。

【0064】(比較例1) 水溶性有機溶剤ジメチルホルムアミド85g、スチレン-アクリル酸-アクリル酸エチル共重合体(分子量約10000)5g、蒸留水395g、黒色系顔料MA7(商品名、三菱化成工業株式会社製、C. I. ピグメントブラック7(カーボンブラック))10g、黒色水溶性染料ダイレクトディーブブラックEX(商品名、日本化薬株式会社製、C. I. ダイレクトブラック38)5gを混合して、超音波分散器にて冷却しながら5時間分散を行って赤色分散インクを得た。本比較例は水溶性樹脂を用いた顔料分散インクの例である。

【0065】(比較例2) 水溶性有機溶剤ジメチルホルムアミド85g、スチレン-アクリル酸-アクリル酸エチル共重合体(分子量約10000)10g、蒸留水395g、黒色系顔料MA7(商品名、三菱化成工業株式会社製、C. I. ピグメントブラック7(カーボンブラック))15gを混合して、超音波分散器にて冷却しながら5時間分散を行って赤色分散インクを得た。本比較例は水溶性樹脂を用いた顔料分散インクの例である。

【0066】(比較例3) スチレン-アクリル酸-アクリル酸ブチル共重合体(平均分子量11400)6g、モノエタノールアミン3g、イオン交換水66g、エチレングリコール5gを加熱混合し樹脂を完全溶解した。これに、ダイニチファーストイエロー10G(商品名、大日精化工業株式会社製、C. I. ピグメントイエロー3)、15g、エタノール5gを添加し、アジテーターミルで3時間分散し、その後、イオン交換水58gを添加してインクを得た。本比較例は疎水性樹脂を用いた顔料分散インクの例である。

【0067】(比較例4) 青色系油溶染料アイゼンソットブルー1(商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブルー25)25gをγ-ブチロラクトン50gとグリセリン20gからなる水溶性有機溶剤混合液に加熱しながら混合・攪拌し、着色剤樹脂溶液を調製した。エボミンSP-012(商品名、株式会社日本触媒、ポリエチレンイミン)15gを蒸留水400gに溶解させ水溶性樹脂溶液を作製した。スターラーで攪拌している水溶性有機溶剤溶液に着色剤溶液全量を2時間かけて加え、青色油溶染料からなるインクを得た。本比較例は疎水性染料、水溶性樹脂を用いた例である。

【0068】以上述べた実施例で調製したインク1~9、比較例でのインク1~4についての評価結果を、表1に示す。

【0069】

【表1】

サンプル	評価結果				
	耐擦過性	耐水性	目詰まり特性	平均粒径(nm)	製造時間(hr.)
実施例 1	○	○	○	310	2
実施例 2	○	○	○	280	2
実施例 3	○	○	○	254	3
実施例 4	○	○	○	260	2
実施例 5	○	○	○	273	2.5
実施例 6	○	○	○	291	2
実施例 7	○	○	○	279	2
実施例 8	○	○	○	150	2
実施例 9	○	○	○	163	2
比較例 1	○	×	△	352	6
比較例 2	○	○	×	374	6
比較例 3	○	○	△	386	4
比較例 4	○	○	△	673	3

【0070】上記に示す様に本発明の水性分散インクは、少なくとも、水、水溶性有機溶剤、疎水性着色剤、疎水性樹脂を含んでいるため、安定した吐出を確保しつつ耐擦過性、耐水性を向上させることができた。

【0071】これに対して、比較例1の水溶性染料を含むインクでは耐水性が悪く、比較例2、3の顔料を使用したインクでは目詰まり特性が悪く、製造時間も多くなる。また、比較例4の水溶性樹脂を用いた例では、ノズル先端の水分が蒸発しても、着色剤が水溶性有機溶剤に溶解、この溶液がノズル先端を覆うため強固な乾燥固化は起こらないが、水溶性樹脂の析出が起きるためクリーニング回数が少ないときには多少の飛行曲がりが生じた。

【0072】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、少なくとも(1)水、(2)蒸気圧が水よりも小さい水溶性有機溶剤、(3)前記水溶性有機溶剤に可溶な油溶染料、分散染料、顔料から選ばれる少なくともひとつの疎水性着色剤、(4)前記水溶性有機溶剤に可溶な疎水性

樹脂を含み、前記疎水性樹脂として、マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、スチレンアクリル系樹脂、ケトン樹脂、クマロン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ε-カプロラクタム共重合体、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、塩素化ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、無水マレイン酸ポリマー、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂、DFK樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミドの少なくとも1つを使用し、製造過程で本発明の方法を取ることにより、分散の安定した粒径の小さいインクを簡単に得ることができ、実印時では非常に吐出が安定していた。さらにインクジェット記録で得られた印字物は耐擦過性、耐水性等に優れたものであった。

【0073】さらに、本発明により得られる水性分散インクは、インクジェット記録方式を用いたプリンター、複写機、ファクシミリ等に幅広く応用することが可能である。